

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-179540

(43)Date of publication of application : 06.08.1987

---

(51)Int.Cl.

C08J 9/26  
B01D 13/00  
B01D 13/04  
C08F255/00  
C08F259/08

---

(21)Application number : 61-022347

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1986

(72)Inventor : MIURA MORIKAZU

TOYOMOTO KAZUO

---

### (54) NONADSORPTIVE HYDROPHILIC MEMBRANE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled hydrophilic membrane which excels in water permeability and retentivity and stain resistance and can be used continuously and repeatedly and can be easily handled, by graft-polymerizing a monomer having a neutral OH group with a porous membrane obtained from, e.g., a polyolefin.

CONSTITUTION: A graft-polymerizable monomer having at least one neutral OH group or a functional group as its precursor (e.g., allyl alcohol or vinyl acetate) is graft-polymerized with a hydrophobic porous membrane obtained from a polyolefin, an olefin/halogenated olefin copolymer, polyvinylidene fluoride or the like to obtain the titled hydrophilic membrane having a three-dimensional network structure and a neutral OH group content of 0.1W5 meq per g of the membrane and being in the form of a flat film, a tube, especially, a hollow yarn of an inside diameter of 0.1W10mm and a thickness of 0.05W5mm.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-179540

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月6日

C 08 J 9/26

CES

8517-4F

B 01 D 13/00

B-8014-4D

13/04

G-8314-4D

C 08 F 255/00

MQC

6681-4J

259/08

MQJ

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 非吸着性親水性膜

⑮ 特 願 昭61-22347

⑯ 出 願 昭61(1986)2月4日

⑰ 発 明 者 三 浦 司 和

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 豊 本 和 雄

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会  
社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑳ 代 理 人 弁理士 星 野 透

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非吸着性親水性膜

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基材膜の材質が、ポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体、又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ中性ヒドロキシル基含有率が、膜ノグラム当たり0.1ないし5ミリ当量である平均孔径20 $\mu$ m～5 $\mu$ m、空孔率20ないし80%の非吸着性親水性膜。

(2) 側鎖がビニルアルコールの単量体あるいは重合体、又はアリルアルコールの単量体あるいは重合体である特許請求の範囲第1項記載の非吸着性親水性膜。

(3) 膜の孔構造が実質的に三次元網目構造を有し、膜形状が内径0.1～10 $\mu$ m、厚み0.05～5 $\mu$ mの中空糸状である特許請求の範囲第1項記載の非吸着性親水性膜。

(4) 基材膜の材質がポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ、中性ヒドロキシル基含有率が、膜ノグラム当たり0.1～5ミリ当量である平均孔径20 $\mu$ m～5 $\mu$ m、空孔率20～80%の非吸着性親水性膜の製造方法にかいて、実質的に三次元網目構造を有する上記材質の多孔膜に、電解性放射線を照射させることにより、中性ヒドロキシル基を有するグラフト性モノマーをグラフトさせることを特徴とする非吸着性親水性膜の製造方法。

(5) 中性ヒドロキシル基を有するグラフト性モノマーがアリルアルコールである特許請求の範囲第4項記載の非吸着性親水性膜の製造方法。

(6) 基材膜の材質がポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む側鎖がグラフトされ、かつ、中性ヒドロキシル基含有率が、膜ノグラム当たり

## 特開昭62-179540(2)

0.1～5ミリ当量である平均孔径0.01～5μ、  
孔径20～80μの非吸着性親水性膜の製造方法  
において、実質的に三次元的構造を有する  
上記材料の多孔膜に、親水性材料を吸附させ  
ることにより、中性的ヒドロキシル基前駆体を有  
するグラフトモノマーをグラフトさせ、その  
前駆体を中性ヒドロキシル基へ誘導すること  
を特徴とする非吸着性親水性膜の製造方法。

(例) 中性ヒドロキシル基前駆体を有するグラフト  
性モノマーが酢酸ビニルであり、樹脂体の中性  
ヒドロキシル基への誘導がエステル結合の加水  
分解である特許請求の範囲第4項記載の非吸着  
性親水性膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、製薬工業特ににおける各種薬品よりな  
る注射薬、糖液、パルス液、又は用水等の除菌、  
除菌粒子除去に好適な親水性多孔膜及びその製造  
方法に関する。

膜バイオリアクターへの適用や、無菌化装置等へ  
の適用等、飛躍的に膜製法の分野が拡大した。た  
だし、前記の中空糸状膜はほとんどがポリオレフ  
インの膜から成り立っており、本来疎水性である  
ので、実用に採用するには、あらかじめエチルブ  
ルコール等で一時的に膜を濡らしておく必要があり、  
更にその途中で膜を乾燥させることは極力防  
ぐ必要があり、かつ、透過中、溶解成分の膜への  
吸着の可能性もあり好ましいものではなかった。

実際に、膜が注射薬は比較的高価なために、  
できるだけカールドアップ量が少なく、かつ、取  
扱いが簡便であることが必要で、そのためにも膜  
が親水性膜でもそのまゝ直ちに使用できることが  
必須条件となりつつある。

また、このポリオレフィン製の中空糸状膜の他、  
ポリビニルアルコール改質膜も上市されているが、  
本来その有する塩基的弱さの他に、一旦乾燥した  
後機械的強度が更に弱くなり、繰返し安定して使  
用することは事実上不可能で、輸液製品のファイ  
ナルフィルター等にはほとんど使用されていない。

## [従来の技術]

従来、製薬工業においては、その製造された各  
種薬品より、菌又は微粒子を除去するに際し、多  
くのミクロフィルターが使用されている。

それらのミクロフィルターには多くのタイプの  
平膜(ディスク状)又はブリーフ状のカートリッ  
ジよりなる親水性膜が使用されてきた。この理由  
は、それらの使用が大部分は1回限りの使用で得  
とんどもが廃棄されてしまう、所謂ディスボーズ  
タイプの用途にしか適用されないものであつて、  
繰返し使用するか、長期間連続又は断続的に使用  
する用途では適用され得なかつた。この繰返し使  
用又は長時間使用のために、最近、中空糸状のミ  
クロフィルターが実用化されつつある。この中空  
糸状ミクロフィルターは、その膜形状の利点の故  
に、所謂クロスフローと呼ばれる平行流方式が可  
能で、膜面への汚染物(菌又は微粒子)の付着の  
防止が可能で、かつ、逆流洗浄等により透過性能  
を回復せしめることができる。

この中空糸ミクロフィルターの出現により、所

一方、ポリオレフィン中空糸状膜を化学修飾す  
ることによつて親水化をはかる方法は数多く提案  
されている。その具体例はポリオレフィンに炭酸  
又は無水炭酸、クロルスルホン酸等によるスルホ  
ン化、又はアクリル酸等をグラフトすることによ  
りスルホン基又はカルボキシル基を導入する方法  
である。この方法によれば、一つの親水化の目的  
には到達し、一部の純水製造、その他イオン交換  
等付加機能を与える目的には通じている。

しかし、それらの膜で例えば、蛋白質、アミノ  
酸、塩類等を加えた溶液を精製しようとする場合  
には、透過後、溶液が膜への吸着、反応等のため  
に実用することがしばしばであつた。このことの  
ために、その優れた機械的性能にも拘わらず、味  
味、注射薬等の精製には使用することが不可能で  
あつた。

## (発明が解決しようとする問題点)

本発明は、製薬工業等の糖液、注射薬等の薬液  
中より菌又は微粒子を除去精製するに際し、長時  
間繰返し使用でき、かつ、実が乾燥状態のまま

特開昭62-179540(3)

直ちに使用可能であり、更に所望が実現し得、極めて有用なマイクロフィルトレー膜を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

ここに本発明者は、上記課題を解決するマイクロフィルトレー膜を鋭意研究した結果、以下の手段により達成せられることが判つた。

すなわち、基材膜の材質がポリオレフィン又はオレフィンとハロゲン化オレフィンの共重合体、又はポリフッ化ビニリデンである多孔膜に、中性ヒドロキシル基を含む鎖鎖がグラフトされ、かつ中性ヒドロキシル基含有率が、膜ノグラム当たり0.1ないし5ミリ当量である平均孔径401〜5μm、空孔率より多いし多いの範囲に設けられた膜に、極めて効果的に課題が解決されることが判つた。

以下本発明について更に具体的に詳細に説明する。

本発明においてグラフト処理される膜としては、ポリオレフィン、オレフィンとハロゲン化オレフィンとの共重合体、ポリフッ化ビニリデン等の膜

、プロピオン酸ビニル等のビニールエステル類が挙げられる。特に好ましいものは不飽和結合を有するアルコール類及びエノールエステル類である。例えばアリルアルコール等を前記親水性膜へグラフトすることにより、又、酢酸ビニル等をグラフトし、その後加水分解することにより、所望とする中性水酸基を含む鎖鎖をもつ非吸着性親水性膜を得ることができる。しかも、このようにして得られたものについては2-ヒドロキシエチル-アクリレート等を用いた場合と異なり、エステル結合を有しないため、有機体化学的に極めて安定であり、酸、アルカリ等の条件下においても容易には化学変化を起さない。

かくして得られた膜中のヒドロキシル基は任意にその量を調節できるが、本発明の効果として、膜ノグラム当たり0.1ないし5ミリ当量、好ましくは0.1ないし2ミリ当量が必要である。

ここで、膜ノグラムとは、膜のかなりマクロ的な液相を基準にした値のことであり、例えば膜表面の一部、又は内部の一部だけを取り出した液相

水は多孔膜であることが必要で、これは基材膜として必要な機械的性質の保持に役立つ。

ここで、前記のポリオレフィン、オレフィンとハロゲン化オレフィンとの共重合体の具体例としては、ポリオレフィン樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン又は前記の2種以上の混合物又はエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクタフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンの2種以上の混合物よりなる共重合体等、又はポリフッ化ビニリデン樹脂が採用される。

次に、これらの親水性膜にグラフトされるモノマーとしては、1種以上の中性ヒドロキシル基(アルコール性水酸基)あるいはその前駆体となる官能基を有し、かつ、グラフト可能でなくてはならない。具体的には、2-ヒドロキシエチル-アクリレート、2-ヒドロキシエチル-メタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸と多価アルコールのエステル類、及びアリルアルコール等の不飽和結合を有するアルコール類、及び酢酸ビニ

ルのことではない。基材膜の優れた機械的性質を保持したまま親水性処理されるには、できるだけ膜の表面に優先的にグラフトされた液相の目的を達しやすい。したがって、ここで言う基材膜ノグラムと云う意味は膜の全面にわたって平均に均等に測定された値を示しており、ごく部分的な親水性での重量を意味していない。

本発明に於いてグラフト処理された多孔膜は、平均孔径0.01μmないし5μmの範囲にある。ここで平均孔径とは、ASTM F31-70に記載されている方法で得られた値を指しており、通常エアフロー法と呼ばれ、空孔率を算出して乾燥膜と湿潤膜の空気透過流量を測定し、その比から求めるものである。

本発明における平均孔径の範囲は使用性能上から設定されたものであり、これ以外の範囲では透過速度もしくはろ過精度が効果等の点で不適当である。

次に、本発明によつて得られた多孔膜の空孔率はより多いし多いの範囲にある。ここで、空孔

## 特開昭62-179540(4)

基とは、あらかじめ膜を水等の液体に浸漬し、その後乾燥して、その前後の重量変化から測定されたものである。多孔質が本発明の範囲以外では、それぞれ透過速度、機械的性質等の面で好ましくない。

本発明で得られた多孔膜のベースとなる基材膜の孔構造としては、種々の成形加工によつて得ることができる。具体的には、所謂延伸法や電子線照射硬化処理で作られたエッチング法等も適用可能であるが、孔構造としては、延伸法やエッチング法などにより得られた従来型多孔膜の構造よりも、例えば特公昭59-37292号、特公開40-9517号、公報及び特公昭57-17460号公報に示されたマイクロ相分離法や混合抽出法などにより形成される三次元網目構造を有するものが好ましい。特に、特開昭55-131028号公報に示された構造体の製造技術が確立することによつて本発明の意義が明確化し、従来技術では得られない優れた性能を有する材料の製造方法を通じて行うことができた。

グラフト重合させる照射法があるが、同時照射法では多孔性基材へのモノマーのグラフト重合が進行すると同時に、グラフト重合に関与しないモノマーのみが析出重合し、多孔性基材の空孔を閉塞するという問題が生じるので、前照射法が好ましい。前照射法では、多孔性基材にモノマーを接触させる以前に基材にあらかじめ放射線を照射し、モノマーと接触させるまでの間マイケス10で以下に保ち、50で以下、好ましくは150〜500の低圧でモノマーと接触させてグラフト重合を行なう。放射線を照射したのちに多孔性基材を真空保存しない場合は、生成ラジカルが急速に減衰し、反応(250)で30分経過するとその数は半分になる。更に、それと同時に生成ラジカルが急速の低活性態と反応し、目的物質の耐熱耐薬品性を損なうという欠陥を生じる。又、グラフト重合反応が60で以上にすると、グラフト重合に必ずからないモノマーの副反応重合物が生成し、多孔性基材の空孔を閉塞するとか、反応後の後処理工程では抽出されない副反応重合物が親水化の後に

多孔性基材膜の形状は、平板状、チューブ状、中空糸膜状のいずれも適用可能であるが、本発明の目的として内径 $\phi$ 1ないし10ミリ、厚み0.05ないし3ミリなる形状を有する中空糸タイプのものが好ましい。

本発明の親水性膜の基底基と基材膜にグラフトさせる方法には、化学処理法等の方法もあるが、最も有効的には電離性放射線を基材膜に照射せしめる方法が最も良い。この方法では基材膜を化学的に劣化せしめることが少ないこと、フリーの重合体が出来にくいこと及びかくして製造された多孔膜は、機械的、化学的にも優れており、透過性能も良い。

用いられる電離性放射線は、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、加速電子線、X線などであるが、実用的には電子線又は $\gamma$ 線が好ましい。グラフト重合させる方法として、多孔性基材とモノマーの共存下に放射線を照射し、グラフト重合させる同時照射法と、多孔性基材のみにあらかじめ放射線を照射し、その後多孔性基材にモノマーを接触反応させてグラ

フト重合させる同時照射法があるが、同時照射法では多孔性基材へのモノマーのグラフト重合が進行すると同時に、グラフト重合に関与しないモノマーのみが析出重合し、多孔性基材の空孔を閉塞するという問題が生じるので、前照射法が好ましい。

以下、実施例により本発明の構成及び効果を具体的に述べるが、いずれも本発明を限定するものではない。

## 【実施例】

## 実施例1及び比較例1、2

膜形成液(ニブシルVN5LP)22/重量部、ジブチルフタレート(DBP)55/重量部、ポリプロピレン樹脂粉末(旭化成 ポリプロピレン-M833)11/重量部の組成物をあらかじめ予混合した後、30ミクロン二軸押出機で内径0.7mm、厚み0.25mmの中空糸状に押出した後、1.1メートルクロムタン(フコセンVQ(商標名))中に60分間浸漬しDBPを抽出した後、更に再度60度の苛性ソーダ水溶液中に約20分浸漬して硫酸処理を施したと、水洗、乾燥した。

かくして得られた多孔膜に、電子加速器(加速電圧1.5MeV、電子線電流1mA)を用いて空気を室温下100KGYで照射した後、あらかじめ保存液

## 特開昭62-179540(5)

量を $0.1$ 以下にした除酸ビニル系気相にてグラフトさせた。

このグラフト膜を更に $30$ ℃の苛性ソーダ $3.0$ モル濃度で $24$ 時間反応させ、平均孔径 $0.15\mu$ 、空孔率 $6.5$ モル、ヒドロキシル基 $2.5$ ミリ当量/ $1$ グラム膜の実施例膜を得た。

比較のために、実施例と同じ条件下で押出、抽出された未処理ポリプロピレン中空膜を、特開昭56-57836号公報、実施例6)と同じような方法でスルホン化を行い、スルホン基 $0.5$ ミリ当量/ $1$ グラム膜(平均孔径 $0.16\mu$ 、空孔率 $6.5$ モル)の比較例1の膜を得た。

なお、実施例膜において、DAP、酢酸塩酸を抽出した後、未処理膜を比較例2の膜として以下の実験で使用した。

なお、ここで実施例膜のヒドロキシル基、及び比較例膜のスルホン基の定量は以下によった。

## 〔ヒドロキシル基の定量〕

アルカリ処理後の膜を十分に水洗、乾燥した後無水酢酸-ピリジン系(1:3容量比)を逐量

に加え、密封容器中で $60$ ℃、 $2.5$ 時間加熱する。冷却後水を加えて過剰の無水酢酸を酢酸に還元してメソールレッドとフェニールブルーの混合指示薬を加え、酢酸水酸化アルカリを用いて滴定した。(スルホン基の定量)

スルホン化多孔膜を $1N$  HCl水溶液に浸漬しH<sub>2</sub>として後、水洗し、次に $1N$  CaCl<sub>2</sub>水溶液へ浸漬、遊離したHClを $0.1N$  NaOH水溶液を用い、フェノールフタレインを指示薬として滴定した。

上記2種の膜の透過特性を別ノ図に示す。

(以下空白)

第 1 表

	実施例1	比較例1	比較例2
初期透水速度 ( $g/hr.cm^2$ )	1700	1600	1700
乾燥後の透水保持率 (%)	90	85	0
グロブカット率 ( $0.22\mu$ )	100	100	100
レージン透過率 (%)	100	85	97
孔径のpH変化	なし	あり	なし

①  $1.25$ ℃、差圧 $760mm$  Hgにて測定。

②  $100$ ℃ 恒圧槽中で $24$ 時間乾燥後の膜面積に対する初期透水速度。

③ グロブニニフォームラテックス $0.1$ 多量での光透過測定からの捕捉効率。

④  $1$ モルレージン基の初期の原液に対する透過率。

第1表のデータは、本発明実施例の得られた透過膜の特性の一例を示している。

## 実施例2.1及び比較例3

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(商品名アフロン COP)  $3.3$ 重量部、クロトリフルオロエチレンオリゴマー(商品名ダイフロイル $20$ )  $3.3$ 重量部、シリコンオイル(商品名SP-94)  $6.5$ 重量部、微粉シリカ $14.9$ 重量部を予備混合後、実施例1とはほぼ同じ押出機で押出後、クロトリフルオロエチレンオリゴマー、シリコンオイル、微粉シリカを抽出し、実施例1と同じ操作で平均孔径 $0.16\mu$ 、空孔率 $6.5$ モル、ヒドロキシル基含有量 $4.0$ ミリ当量/ $1$ グラム膜なる実施例膜を得た。

別に、実施例1における除酸ビニルの代わりにトリフルコールをグラフトさせ、 $2.5$ ミリ当量/ $1$ グラム膜の実施例膜(平均孔径 $0.16\mu$ 、空孔率 $6.5$ モル)を得た。

前記二つの実施例膜の透過性能は別ノ図の如くであつた。なお、参考のために、示されている改良ポリビニルアルコール膜(タレスP-CO1)を比較例として示した。

## 特開昭62-179540(6)

使用でき、特にプラントに組み込んで連続使用できるもので、絮状精製において、精製装置の取扱いが非常に簡単になり、省力化が図られた点で、その効果は大である。

第 2 表			
	実施例2	実施例3	比較例3
消水量 ( $l/hr.m^2.atm$ )	1,300	1,200	350
フッ素コート率 (0.22%)	100	100	99

なお、前記の実施例2、3の膜に1枚のT-7（ノロ酸モデル膜）を通して透過速度、保持率を測定したところ、4 $l/hr.m^2$ 透過した後、その保持率はそれぞれ70、65%であつた。その後これを硫酸ソーダ水溶液及び硝酸液で洗浄後その透過速度を測定したところ、それぞれ100%、98%に回復した。

この事實は、本発明膜は実際の汚水処理に当つて繰返し使用できることを示すものである。

## 〔発明の効果〕

本発明の膜は、乾燥後の透水保持率が高く、使用中外部からの汚染が少いため、実際の汚水の連続ファイナルフィルタに用いた場合、繰返し

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁護士 星 野 通